

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-131009
(43)Date of publication of application : 23.05.1989

(51)Int.Cl. C01B 25/234

(21)Application number : 63-256079 (71)Applicant : FMC CORP
(22)Date of filing : 13.10.1988 (72)Inventor : HALL RICHARD E
ZEH PETER H
JUNEMAN FREDERIC B

(30)Priority
Priority number : 87 107329 Priority date : 13.10.1987 Priority country : US

(54) PROCESS FOR PURIFYING PHOSPHORIC ACID FOR ELECTRIC SEMICONDUCTOR MSE

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove or inactivate impurities, such as heavy metals and Sb, and to obtain purified phosphoric acid by adding H₂O₂ (or H₂O) to a phosphoric acid, which contains the impurities described above, then separating the precipitate, removing the unreacted excessive reagent and adding H₂S (or H₂O) thereto and executing the similar treatment.

CONSTITUTION: The reagent of either of the H₂O₂ of the amt. enough to oxidate the residual Sb in the phosphoric acid or the H₂S of the amt. enough to settle the residual heavy metals in the phosphoric acid is added as the first reagent to the phosphoric acid of a concn. of 75 to 85 wt.% as H₂PO₄ contg. the heavy metals and Sb and, thereafter, the precipitate is separated and removed at $\geq 60^{\circ}\text{C}$ at need, following which, for example, air is blown to the phosphoric acid to remove the unreacted excessive reagent. Next, the reagent of either of the H₂S or H₂O₂ which is not used as the first reagent is added as the second reagent in the amt. described above to this phosphoric acid liquid and, if necessary, the precipitate is separated and removed at $\geq 60^{\circ}\text{C}$ and, thereafter, for example, the air is blown to the liquid to remove the unreacted excessive reagent to obtain the refined phosphoric acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-131009

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)5月23日

C 01 B 25/234

Z-7508-4G

審査請求 有 請求項の数 11 (全8頁)

⑮ 発明の名称 電気半導体用りん酸の精製法

⑯ 特 願 昭63-256079

⑰ 出 願 昭63(1988)10月13日

優先権主張 ⑱ 1987年10月13日 ⑲ 米国(US) ⑳ 107329

㉑ 発 明 者 リチャード イー ホ アメリカ合衆国ニュージャージー州 08638 トレントン
ール ランニング ブルー ク ロード ウェスト 31

㉒ 発 明 者 ビーター エイチ ジ アメリカ合衆国カリフォルニア州 94539 フレモント ゲ
ー イブル ドライブ 161

㉓ 発 明 者 フレデリック ビー アメリカ合衆国カリフォルニア州 94560 ニューアーク
ジュネマン チャームウッド コート 35080

㉔ 出 願 人 エフ エム シー コ アメリカ合衆国ペンシルベニア州 19103 フィラデルフ
ーポレーション イア マーケット ストリート 2000

㉕ 代 理 人 弁理士 斉藤 武彦 外1名

明 細 書

1. [発 明 の 名 称]

電気半導体用りん酸の精製法

2. [特 許 請 求 の 範 囲]

1. (a) 重金属およびアンチモンを含み H_3PO_4 として7.5乃至8.5重量%濃度のりん酸に過酸化水素又は硫化水素いづれかの試薬を加え、但し過酸化水素を加えるときはりん酸中にとけている残留アンチモンを酸化するに足る量で加え、また硫化水素を加えるときはりん酸中の残留重金属を沈澱させるに足る量で加える；
- (b) 工程(a)からの沈澱があれば処理されたりん酸液から少なくとも60℃の温度において沈澱を分離し；
- (c) 過酸化水素又は硫化水素いづれかの未反応の過剰試薬をりん酸から除去し；
- (d) 工程(c)でえたりん酸に過酸化水素又は硫化水素の

うち工程(a)で使用しなかつた方の試薬を加え、但し過酸化水素を加えるときはりん酸にとけている残留アンチモンを酸化するに足る量で加え、また硫化水素を加えるときはりん酸中の残留重金属を沈澱させるに足る量で加える；

(e) 工程(d)からの生成沈澱があれば処理されたりん酸液から少なくとも60℃の温度において沈澱を分離し；

(f) 過酸化水素又は硫化水素いづれかの未反応の過剰試薬をりん酸液から除去し；次いで

(g) 重金属、アンチモンおよび不溶解物の含量が電気半導体用途に適するように十分低くなつたりん酸を回収する工程より成ることを特徴とする重金属およびアンチモンを含み H_3PO_4 として7.5乃至8.5重量%濃度をもつりん酸を電気半導体用途に適合するよう精製する方法。

2. 工程(a)における添加試薬が硫化水素であり、その添加により生成した沈澱が工程(b)において除去されかつ過

酸化水素が工程(d)において用いられる請求項1に記載の方法。

3. 工程(e)における添加試薬が過酸化水素であり、工程(d)における使用試薬が硫化水素でありかつ工程(d)における硫化水素添加により生成した沈澱が工程(e)において分離される請求項1に記載の方法。

4. 工程(b)および(d)における分離工程を60°乃至75℃の温度において行なう請求項1に記載の方法。

5. リン酸が H_3PO_4 として85重量%の濃度をもつ請求項1に記載の方法。

6. 工程(e)又は(d)において用いる過酸化水素が100% H_2O_2 基準において50乃至70重量%の濃度をもつ過酸化水素水溶液である請求項1に記載の方法。

7. 工程(e)又は(d)における添加過酸化水素がりん酸に50乃至150 ppmの量で加えられる請求項1に記載の方法。

- 3 -

体用途に適するように十分低くなつたりん酸を回収する工程より成ることを特徴とする重金属およびアンチモンを含み H_3PO_4 として75乃至85重量%濃度をもつりん酸を電気半導体用途に適合するよう処理する方法。

11. 処理されるりん酸が H_3PO_4 として85重量%濃度を持ち、工程(b)の分離工程が60乃至75℃の温度における伊通によつて行なわれ、工程(d)における添加過酸化水素が H_2O_2 50乃至70重量%の過酸化水素水溶液でありかつ40乃至150 ppmの量で加えられる請求項10に記載の方法。

3. [発明の詳細な説明]

(産業上の利用分野)

本発明は電気半導体用りん酸の精製方法に関する。

(従来の技術と課題)

上記方法はりん酸を電気半導体用途に使用できる種ある

方法。

8. 分離工程(b)と(e)が伊通によつて行なわれる請求項1に記載の方法。

9. 工程(e)および(f)における未反応の過剰試薬除去工程が空気吹込みによつて行なわれる請求項1に記載の方法。

10.(a) 重金属およびアンチモンを含み H_3PO_4 として75乃至85重量%濃度のりん酸にその中の残留重金属を沈澱させるに足る量の硫化水素を加え;

(b) 工程(e)において生成した沈澱を少なくとも60℃の温度においてりん酸から分離し;

(c) 未反応の過剰硫化水素をりん酸から除去し;

(d) 工程(e)においてえたりん酸にそれにとけている残留アンチモンの酸化に足る量の過酸化水素を加え;

(e) 未反応の過剰過酸化水素をりん酸から除去し;かつ

(f) 重金属、アンチモンおよび不溶解物含量が電気半導

- 4 -

重金属不純物およびアンチモンを除去および又は化学的に不活性化する方法である。

りん酸は硫酸、通常硫酸によるりん酸塩鉱石の酸性化(湿酸法)又はりん鉱石を電気炉中コークスで還元し元素りんを発生させ第2段でりんを燃焼させるりん酸製造(伊酸法)のいずれかにより製造される。りんは燃焼により P_2O_5 になりそれは水と接してりん酸を生ずる。電気半導体("SEMI")用のりん酸は伊酸法によつて製造されることが望ましい。その方法は半導体用りん酸の厳重な条件に適合する種々なりん酸よりも精製の容易なずつと純良な酸を生成するからである。実際にメモリーやコンピューターチップに使われるエッチド シリコン ウェファーの様な微小電気部品の汚染防止のためSEMIりん酸は金属、特に重金属の溶解が少ない必要があり、またこの部品上2-3ミクロン離れてエッチングされた隣接電気ライン内にフ

- 5 -

- 6 -

リッジをつくるような不溶分を析出させないため例えば 0.5 ミクロンより大きい識別できる不溶解粒子を含んではならない。

SEM I りん酸製造において起つている 1 の問題はりん酸精製においてアンチモン含量がりん酸を不合格にすることである。特に H_3PO_4 75 乃至 85 重量%の SEM I りん酸は通常硫化物、一般に硫化水素で処理し、砒素、鉛、水銀およびカドミウムの様な重金属不純物を硫化物として沈殿させる。工業的に適当な伊過速度がえられる様な酸粘度の低い熱いうち(約 60 乃至 75℃)に酸を伊過する。伊過によつて重金属硫化物ケーキは除去されて重金属その他の不純物固体のない熱酸がえられる。

しかしりん酸中の硫化アンチモン溶解度は温度に依存する。75℃においてその溶解度は約 4 ppm であり 25℃においては 1 ppm を超えない。したがつて伊過した熱酸

- 7 -

(c) 過剰の未反応試薬、過酸化水素又は硫化水素のいずれかを酸から除去し；

(d) 工程 (c) からのりん酸に工程 (a) で使用しなかつた別の硫化水素又は過酸化水素いずれかの試薬を添加し、但し過酸化水素のときは酸に溶解している残留アンチモンを酸化するに足る量を加え、また硫化水素のときは酸の残留重金属を沈殿せしめるに足る量を加える；

(e) 工程 (d) において生成した沈殿があればそれを処理された酸から少なくとも 60℃の温度において分離し；

(f) 過酸化水素又は硫化水素いずれかの未反応の過剰試薬を酸から除去し、かつ

(g) 重金属、アンチモンおよび不溶解物含量が十分低く電気半導体用途に適合するりん酸を回収する
工程より成る方法によつて重金属およびアンチモンを含むりん酸を SEM I 級りん酸用途に適合させる処理ができる

- 9 -

を室温まで冷却すると室温では硫化アンチモン溶解度を越えるので溶液から硫化アンチモン粒子が目に見えて沈殿する。沈殿硫化アンチモン量は数 ppm にすぎないが、この比較的多量の不溶解粒子は黙認できないしまた酸は SEM I 用途に不適格となる。酸の低温における高粘度は伊過速度がおそすぎるので低温における酸伊過研究は工業的規模では成功していない。

(課題を解決するための手段)

本発明の方法：即ち

- (a) りん酸に過酸化水素又は硫化水素のいずれかを添加し、但し過酸化水素のときは酸に溶解している残留アンチモンを酸化するに足る量を加える、また硫化水素のときは酸中の残留重金属を沈殿せしめるに足る量を加える；
- (b) 工程 (a) から生じた沈殿があれば少なくとも 60℃の温度で酸から分離し；

- 8 -

のである。

本発明実施の好ましい操作方は第 1 試案として硫化水素を使用する方法である。この方法は先づ約 75 乃至 85 % (H_3PO_4 重量%として) 濃度りん酸を硫化水素で処理する。硫化水素はそれがりん酸全体に均一分散する様適当方法で添加できる。これは例えば硫化水素を混合槽中の酸を十分攪拌しながら加えて槽全体のりん酸に硫化水素を分散できる。りん酸中に硫化水素を混合するよい方法は硫化水素をりん酸と共にインライン静止混合機に加えることである。これは硫化水素と酸を貯槽に加えながら硫化水素の酸への即時分散をさせる。硫化水素は大気圧又は加圧のもとでガスとして添加できる。酸中の金属不純物と反応するに十分な硫化水素が加えられ金属不純物の完全沈殿させるに適当な過剰とする。

混合は室温から液の沸点下の高温までのどんな温度でも

- 10 -

よい。しかし便宜上硫化水素添加は通常装置の単一操作でりん酸がたやすく取扱いてくる粘度をもつ様な温度においてなされる。これは普通 60 乃至 75℃でありりん酸の伊過も同じ温度である。

酸への硫化水素添加は重金属硫化物および硫化アンチモンの様な他の金属硫化物の沈澱を生ずる。硫化物沈澱は酸から例えば普通の圧力葉状伊過器によつて分離される。この伊過のためけい酸土の様な伊過助剤を酸に加えてもよく、葉状伊過器は伊過突施例助剤で予め被覆してもよい。

りん酸が工業的実際と調和した適当速度で伊過できる様十分低粘度であるために伊過は少なくとも 60℃、好ましくは約 60 乃至約 75℃において行なわれる。低温、即ち約 60℃以下の温度使用は酸粘度が増すので伊過速度を一般に不適当に低下する。75℃以上の温度も使用できるが、酸粘度が十分に低く、装置に用いる工業機器で適当な伊過

-11-

50 乃至約 70% (H_2O_2 重量%) の濃度の水溶液として加える。低濃度過酸化水素も使用できるが、追加水がりん酸をうすめるのでよくない。入手し易ければ 50-70% 過酸化水素より高濃度でも使用できるが、高濃度においては取扱いと輸送上厳重な規正がなされるという事実を考える必要があり、したがつてより便利な 50-70% H_2O_2 濃度使用が好ましい。使用過酸化水素濃度は重要ではなく、市販入手し易く一定限度以上に酸をうすめることがないので 50% 溶液が便利である。

過酸化水素は混合槽中のりん酸を攪拌しながらそれに加えてもよく又は他の便利な混合手段によつてもよい。過酸化水素添加量はりん酸溶液中にとけて残留しているアンチモン酸化に十分な量でなければならない。十分な過酸化水素の添加完了確認のため処理した酸試料に空気を吹込んで過剰過酸化水素を除去し 25℃に冷し H_2S で処理できる。

-13-

速度がえられるのでその必要はない。

りん酸を不溶性金属硫化物から分離後、液に残っている過剰硫化水素を除くため十分の時間空気を吹込む。これは一般に酸液槽底に入れた散布環に空気を送り伊過後の液に残っている過剰硫化水素を退出して行なう。この方法の次の工程に進む前に過剰硫化水素を酸から除去することは重要である。りん酸液に過剰硫化水素が残っていると次に添加の試薬と反応しりん酸液に好ましくない不溶性いおうを生成する。

この時点においてりん酸は大部分の金属不純物から分離され、伊過温度において酸にとける重金属およびアンチモンの様な他の金属硫化物のみを含む。りん酸に加えられる次の試薬は過酸化水素である。酸が室温又は高温ならば加えてもよいが、酸を処理し伊過する温度、即ち約 60 乃至約 75℃の温度と同じであるとよい。通常過酸化水素は約

-12-

硫化アンチモンの沈澱が生じなければ過酸化水素使用量は十分である。

一般に残留アンチモンが全部酸化されるに過酸化水素 40 乃至 150 ppm (重量) で十分である。過酸化水素の大量使用はそれが望む化学反応を妨げないから有害ではないが、過剰過酸化水素はあとで液から除去するので無駄である。過剰の過酸化水素使用は操作に有害ではないが、残留アンチモンイオン酸化に不十分な過酸化水素使用は酸化されないアンチモンが硫化アンチモンとして沈澱しこの操作目的をだめにするから避けるべきである。

りん酸溶液にとけている残留アンチモンと反応させるため過酸化水素をりん酸液に加える。この反応はアンチモンを結合、複合又は化学的不活性いつれかの状態に酸化するので冷却するとりん酸中に沈澱する不溶性硫化アンチモンを生成しないと信じられている。アンチモンと過酸化水素

-14-

の実際の反応機構はわからないしアンチモンが硫化物と非反応性となる形も知られていない。形はどうであれ、錯塩生成か、他の金属と結合か又はいおうに對し化学的に不活性かいつれであれ、結果はりん酸に与けている残留アンチモンが冷却の際硫化物又は伊過したりん酸からの他の形で沈殿しないということである。この過酸化水素処理をしないと酸冷却の際硫化アンチモンの微粒子が沈殿し酸は *SEM I* 用途に不適当となる。また処理した酸に硫化水素を追加して酸の重金属試験をするならば、過酸化水素処理をしないと追加硫化水素は追加硫化アンチモン沈殿を生ずる。

上記のとおりりん酸の過酸化水素処理はこの方法の通常操作においてはその場で沈殿を生じない。したがってこの段階では通常伊過その他の分離工程は必要ない。しかし何かの理由で過酸化水素添加の結果として不溶解物が生じた

-15-

いであろう。即ち硫化アンチモンは沈殿しないであろう。

SEM I 用にりん酸を処理する別法は先づりん酸に過酸化水素を加える方法である。過酸化水素は上記好ましい方法の同じ試薬でありりん酸に 50 乃至 70% 過酸化水素水溶液として液中のアンチモン酸化に十分を量で加えられる。しかし過酸化水素はこの場合りん酸中の金属不純物除去前に添加されるので、過酸化水素の一部はアンチモン以外の金属不純物と反応し消費されるからこの段階で相当過剰の過酸化水素が使われてもよい。一般に最少約 50 ppm、好ましくは約 50 乃至 150 ppm の過酸化水素（過酸化水素 100% 基準で）が使われる。

過酸化水素による処理後この時点では普通沈殿は生じないので伊過の必要はない。しかし酸中にたまたま金属不純物があつた結果不溶解不純物が生成したならば過酸化水素に少なくとも 60℃ の温度で酸を伊過すればよい。

-17-

ならばりん酸液は少なくとも 60℃ の温度で伊過してもよい。そのあとりん酸液中に過剰過酸化水素があればその除去処理をする。通常これは処理したりん酸に空気を吹込んでできるが、長時間かかつてよいならばりん酸液中に残留している少量の過酸化水素を除去するに十分な時間を攪拌してもよい。

過剰過酸化水素除去はりん酸中に化学反応体残留ないことを確認する必要がある。*SEM I* 酸の 1 の必要条件は還元性物質の含有ないことであり過酸化水素の様な反応性物質の存在は試験不合格となりうる。

残留過酸化水素除去後の酸は冷しても硫化アンチモン沈殿は生じない。更に酸試料を添加硫化水素と処理する標準重金属試験を行ない酸を一定量の重金属（硝酸鉛として）を含む標準酸溶液と添加硫化水素と共に比色法で比較するならば、処理した酸中に添加アンチモン不溶解物は生じな

-16-

過酸化水素添加および過酸化物と酸中の全アンチモンの反応後りん酸液に空気その他適当ガスを吹込んで過剰過酸化水素を急速除去し又は必要ならばりん酸を長時間攪拌して除去する。次の試薬硫化水素添加前に空気吹込又はその他の方法による過剰過酸化水素除去は重要である。さもないと過剰過酸化水素と硫化水素試薬又は硫化水素添加の結果生じた金属硫化物のいつれかとの好ましくない反応が起る。この反応は元素いおう生成又は重金属硫化物塩からの金属溶解化となり、これらは *SEM I* 酸には最も好ましくない。

過剰過酸化水素全部除去後上記のとおり硫化水素で液を処理する。金属不純物、特に重金属をその硫化物として全部沈殿させるに十分な硫化水素を加える必要がある。次いで沈殿した金属硫化物を分離工程、好ましくは伊過より少なくとも 60℃ において酸から除去する。

-18-

りん酸処理による金属硫化物沈澱不純物除去後酸の過剰硫化水素除去処理をする。これは空気吹込みによつてもできるし又は単にりん酸液を十分の時間攪拌して過剰硫化水素を除去してもよい。過剰硫化水素は酸から除去される必要がある。これがあると酸が合格する必要がある“還元性物質”試験に不合格となるかもしれない。残留硫化水素があると酸はこの試験に不合格となる。

この別法は初めの過酸化水素処理を大部分の金属不純物の酸からの分離前に行なうので、有効ではあるが上記第1方法程好ましくはない。故に過酸化水素はアンチモン以外の金属不純物によつて不必要に消費され、したがって無駄になる。更に H_2O_2 が多少でも液に残っていると第2反応体、硫化水素が酸に加えられたとき過酸化水素は H_2S 添加により液中に生成した金属硫化物と反応してその硫化物塩から重金属を溶解し酸の金属汚染となる。

-19-

水素処理により重金属およびアンチモンの様な他金属を沈澱させた試料を既知量の硝酸鉛を含み同様に硫化水素で処理された標準試料と比較する。次いで2試料を比色検査し試験試料の重金属量が標準試料を超えないことを確認する。硫化水素により沈澱させたりん酸中にとけているアンチモンがこの試験によつて沈澱し酸がこの試験に不合格となりうることに注意を要する。更に通常の処理温度から酸冷却の結果として酸中に再沈澱した硫化アンチモンがあれば、たといそれが比色試験において試料に硫化水素添加の直接結果として沈澱しなくともそれでもやはり試料は試験に不合格となりうる。この黄色沈澱は試験中に不溶解物としてあらわれるからである。

次の実施例は本発明を例証するものである。

実施例 I

60℃に保たれた85重量%りん酸液6,000ガロン

-21-

上記方法においてりん酸から沈澱固体分離の通常方法は葉状濾過器による方法又は他の処理方法である。固体から液体分離に遠心分離法を使うこともできる。しかし実際に遠心分離使用は液体から沈澱固体全部を分離することはむづかしく細心の注意を要するので濾過器使用よりも望ましくない。本発明方法においては酸に残留粒子の残るのを防ぐため沈澱粒子を酸から注意して分離する必要がある。りん酸中にこの残留粒子が多少でもあると敏感な電子機器への酸使用を妨げるのでこの酸はSEMI用途に適しないであろう。

SEMI級りん酸の普通仕様において砒素の様な特殊重金属の許容量は最大0.5 ppmである。アンチモンの様な他金属は最大20 ppmまで許容される。また試験のもとで重金属合計限度5 ppmである。一般に重金属試験は標準と試験試料の比色試験によつて行なわれる。試料の硫化

-20-

(22,680ℓ)に系列内静止混合機をとおして酸液から金属不純物を沈澱させる必要量より過剰の量の硫化水素ガスを加えた。酸を処理し易くするため約150ポンド(68.1kg)のけい酸土処理助剤を酸に混合し、予めけい酸土処理助剤50ポンド(22.7kg)で被覆した垂直100平方フット(9.3m²)圧力葉状濾過器によつて60℃酸混合物を処理した。酸液槽底の散布環から処理した酸に空気を約1時間吹込んで過剰の硫化水素を退出した。次いで50重量%過酸化水素水溶液2.5ガロン(9.5ℓ)、即ち100% H_2O_2 として約80 ppmを酸液に加えた。数分攪拌後酸液に散布環をとおし空気を吹込み過剰の過酸化水素を除去した。過酸化水素処理によつて沈澱は生じなかった。

処理前酸はアンチモン24 ppmと砒素100 ppmを含んでいた。処理後の酸はアンチモン13 ppmと砒素0.1

-22-

ppm 以下を含んでいた。酸を室温に冷却しても沈殿は全く生じないで不純物は見えなかった。重金属比色試験において処理した酸は硫化水素添加結果としての硫化アンチモン沈殿は生ぜず、重金属合計量試験にも合格した。この酸は SEM I 級用途に使用可能であった。

実施例 Ⅱ

50 重量%過酸化水素水溶液 2.5 ガロン (9.5 L) より成る 100% H_2O_2 として約 80 ppm の過酸化水素を 85 重量%りん酸の 60℃ 攪拌液 6,000 ガロン (22,680 L) に加えた。過酸化水素添加によつて沈殿は生じなかった。過剰過酸化水素が認められなくなるまでりん酸を攪拌し、次いで系列内静止混合機をとおりりん酸に酸液から金属不純物を沈殿させる必要量以上の量の硫化水素ガスを加えた。約 150 ポンド (68.1 kg) のけい素土汚濁剤 (セラトム FW-14) を酸に混合し、この酸混合物を

-23-

の硫化水素を酸液に加えた。酸を汚濁し易くするため約 150 ポンド (68.1 kg) のけい素土汚濁剤 (セラトム FW-14) を酸に加え、この酸混合物を予めけい素土汚濁剤 50 ポンド (22.7 kg) で被覆した垂直 100 平方フット (9.3 m^2) 圧力葉状汚濁器をとおり 60℃ で汚濁した。室温に冷却後汚濁した酸の槽底の散布環をとおり空気を酸に約 1 時間吹込んで過剰の硫化水素を退出した。

上記のとおり硫化水素処理し汚濁し過酸化水素処理しない酸はアンチモン 13 ppm とひ素 0.1 ppm 以下を含み実施例 I と同等であった。室温 25℃ にて回収した酸は微黄色沈殿を示し硫化アンチモンと同定されたが、酸を 60℃ で汚濁後は存在しなかった。重金属比色試験において硫化アンチモンの微黄色沈殿を生じ試料は重金属試験に不合格であった。

上記実施例は単にりん酸の硫化処理のみで過酸化水素処

-25-

理し約 50 ポンド (22.7 kg) のけい素土汚濁剤を被覆した垂直 100 平方フット (9.3 m^2) 圧力葉状汚濁器をとおり 60℃ で汚濁した。金属硫化物不純物を分別した酸液槽底の散布環から空気を酸液に吹込んで過剰硫化水素を退出した。

処理後の酸はアンチモン 20 ppm とひ素 0.2 ppm を含んでいた。室温 (25℃) に冷しても酸には硫化アンチモン沈殿が認められなかった。重金属比色試験において処理した酸は硫化水素添加の結果としての硫化アンチモン沈殿が生じなかった。酸は重金属合計量試験に合格した SEM I 級用途に合格した。

実施例 A

60℃ の 85 重量%りん酸液 6,000 ガロン (22,680 L) を攪拌しながら硫化水素を加えた。系列内静止混合機をとおり酸液から金属不純物を沈殿させる必要量以上の量

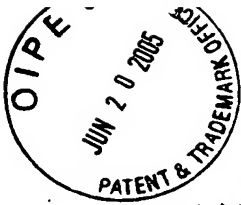
-24-

理をしない結果を示している。これは酸冷却の際の硫化アンチモンのあと沈殿という在来からの問題点である。

実施例 B

50 重量%過酸化水素水溶液より成る 100% H_2O_2 として約 80 ppm の過酸化水素を 60℃ に保つた 85 重量%りん酸液 6,000 ガロン (22,680 L) に加えた。添加後沈殿は生じなかった。えられたりん酸液は過剰過酸化水素除去のための空気吹込みをせずまた混合放置もしなかった。次にりん酸に系列内静止混合機をとおり酸液から金属不純物を沈殿させる必要量以上の量の硫化水素を 60℃ で加えた。汚濁し易くするため約 150 ポンド (68.1 kg) のけい素土汚濁剤 (セラトム FW-14) を酸と混合し、予め 50 ポンド (22.7 kg) のけい素土汚濁剤で被覆した垂直 100 平方フット (9.3 m^2) 圧力葉状汚濁器をとおり酸混合物を 60℃ で汚濁した。酸槽底の散布環

-26-



から空気を酸に約1時間吹込んで過剰硫化水素を追出した。

伊過後の酸はアンチモン約13 ppmとひ素0.5 ppm以上を含んでいた。酸を冷却しても硫化アンチモン沈殿は生じなかった。酸は重金属比色試験に合格した。しかしSEM I級酸用にはひ素含量は高すぎた。これは液中の残留過剰過酸化水素による酸中の硫化物酸化に原因し、少量のひ素が液中に再溶解し硫化ひ素として沈殿しなかったためである。

本実施例は過酸化水素のアンチモン酸化後酸から過剰の過酸化水素を除去し、硫化ひ素の極な重金属硫化物の硫化物部分との反応から液に残っている過剰過酸化水素が硫化水素添加中硫化ひ素として沈殿しない様にひ素を再溶解することを防ぐ必要性を示している。再溶解したひ素はしがつて液中に留まり酸を汚染する。